

Комбинационное рассеяние света поликристаллами Hg_2F_2

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yu.Markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2008 г.)

Впервые получены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света поликристаллов Hg_2F_2 . С использованием рентгеноструктурного анализа и теоретико-группового рассмотрения выполнена интерпретация спектров Hg_2F_2 . Полученные результаты обсуждены в сравнении со спектрами кристаллов Hg_2Hal_2 .

Работа поддержана программами РФФИ (грант № 05-08-33431), Президиума РАН (П-03) и ОФН РАН, а так же субсидией молодым ученым, кандидатам наук вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга (грант № 112-мкн).

PACS: 64.70.kt, 78.30.-j

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя линейными молекулами $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ (вдоль оптической оси $C_4(Z)$) в элементарной ячейке (рис. 1) [1,2]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии упругих и оптических свойств. Например, кристаллы Hg_2I_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[1\bar{1}0]} = 254 \text{ m/s}$, рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +1.5$ и акусто-оптическое взаимодействие ($M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ CGS units}$ для ТА-волны) [3]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустооптических фильтров, акустических линий задержки, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов и др.

При охлаждении при $T_c = 186 \text{ K}$ в кристаллах Hg_2Cl_2 и $T_c = 144 \text{ K}$ в Hg_2Br_2 происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированные конденсацией наиболее медленной, мягкой ТА-ветви в X-точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переходы сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [4,5]. Фазовый переход в кристаллах Hg_2I_2 удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9 \text{ kbar}$ при $T = 293 \text{ K}$) [6].

Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

Выше в ряду соединений Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) нами не приведен фторид одновалентной ртути Hg_2F_2 , который, как предполагалось ранее [7] и в более поздней работе [8], при комнатной температуре изоморфен упомянутым галогенидам ртути и имеет близкие значения параметров элементарной ячейки и межатомных

расстояний к кристаллам других соединений Hg_2Hal_2 (табл. 1). В течение длительного времени при изучении кристаллов галогенидов одновалентной ртути мы в своих исследованиях неоднократно обращались к химическому синтезу и (или) покупке коммерческой шихты этого практически неизученного соединения Hg_2F_2 , но все наши попытки были тщетны — ни рентгеновские, ни прецизионные оптические исследования не давали однозначного и объяснимого результата в рамках известных знаний об этом соединении.

Несмотря на достаточно убедительные рентгеноструктурные работы [7,8], основные свойства Hg_2F_2 (структура, симметрия, оптические свойства и др.) до настоящего времени представляют какую-то „загадку“. Например, структура и симметрия Hg_2F_2 (по материалам некоторых статей и справочников) до настоящего времени является спорной — от кубической, тетрагональной до моноклинной (см., например, [9]). Возможно, что такая неоднозначность связана со сложной фазовой диаграммой и сложным синтезом этого соединения (Hg_2F_2), когда в нем могут присутствовать HgF_2 (фторид двухвалентной ртути), HF , HgO и другие примеси. Очевидно, что под воздействием света или температуры по аналогии с поведением хлорида, бромид одновалентной ртути может иметь место декомпозиция Hg_2F_2 с образованием $\text{HgF}_2 + \text{Hg}$. Чистота коммерческой шихты не превышает 95–98%, но самое удивительное, что это соединение, полученное из различных источников, неред-

Таблица 1. Постоянные решетки и межатомные расстояния в кристаллах Hg_2Hal_2 [1,8]

Соединение	Постоянные решетки, Å		Межатомные расстояния, Å		
	<i>a</i>	<i>c</i>	Hg–Hg	Hg–Hal	Hal–Hal
Hg_2F_2	3.66	10.90	2.43	2.31	3.85
Hg_2Cl_2	4.47	10.89	2.52	2.51	3.33
Hg_2Br_2	4.64	11.10	2.57	2.56	3.42
Hg_2I_2	4.92	11.61	2.69	2.68	3.56

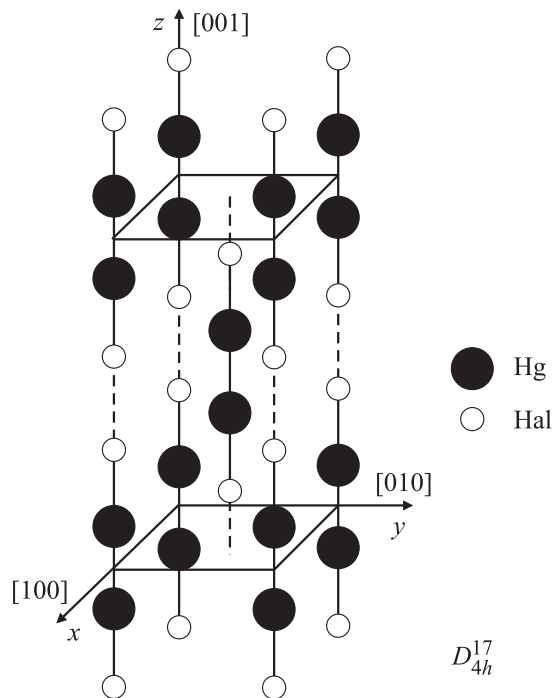


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллов галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 .

ко демонстрирует различные физические (оптические, спектроскопические, рентгеноструктурные и др.) и химические свойства. При изучении этого соединения по аналогии с другими галогенидами одновалентной ртути (см., например, [4–6]) нельзя забывать и о возможности структурного фазового перехода в нем, индуцированного как температурой, так и давлением.

2. Методика эксперимента

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при помощи тройного Раман-спектрометра Dilor-Z24 с использованием аргонового ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) и гелий-неонового ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) лазеров, мощности которых варьировались от нескольких mW до десятков. Рентгеноструктурные измерения выполнялись на двухклучевых дифрактометрах, использовалось $K\alpha$ -излучение медного анода. В обоих случаях в качестве образцов применялся мелкокристаллический порошок Hg_2F_2 с размерами зерен от нескольких микрон до десятков.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 сверху можно видеть спектр комбинационного рассеяния (СКР) поликристаллических образцов Hg_2F_2 , полученный при комнатной температуре.

Ниже для сравнения приведены поляризованные СКР ($T = 300 \text{ K}$) других изоморфных кристаллов Hg_2Hal_2 , а именно СКР хлорида, бромиды и иодида одновалентной ртути (рис. 2). Из поляризационных измерений спектров, теоретико-группового анализа и правил отбора для колебательных спектров, динамических расчетов и т.д., выполненных ранее (см., например, [10,11]), следует однозначная интерпретация СКР кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 . В спек-

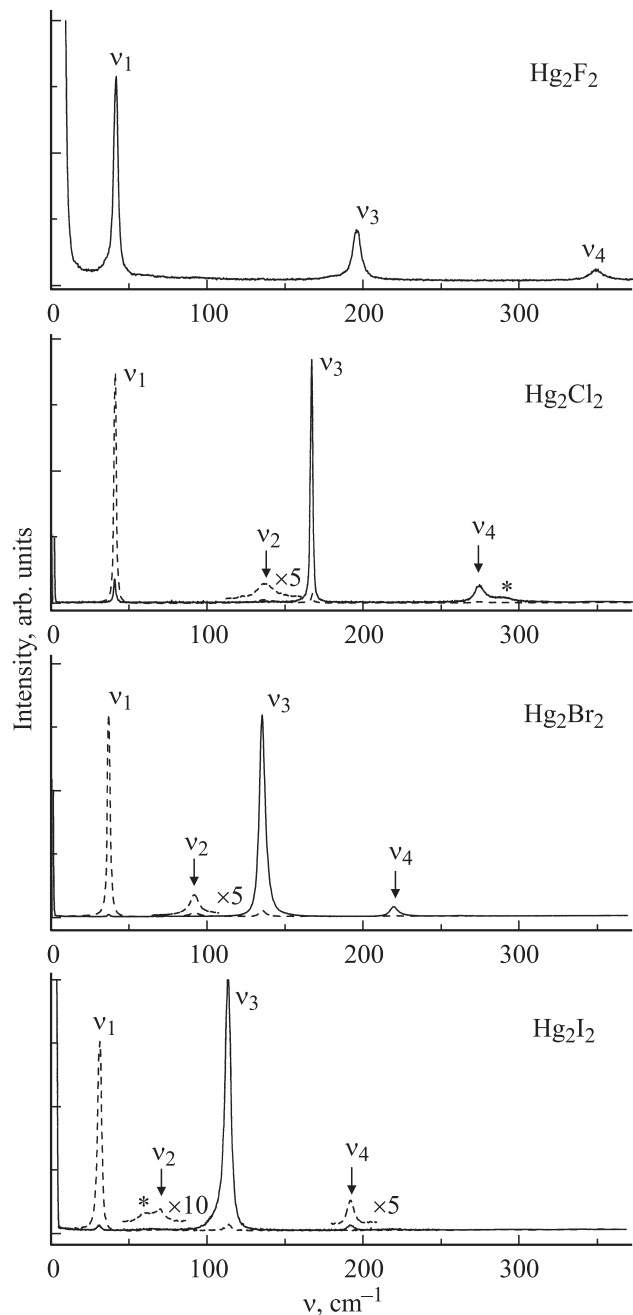


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллов Hg_2F_2 и монокристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 в различных поляризациях XZ (YZ) (штриховые линии) и ZZ (сплошные линии). Звездочкой обозначены слабые линии спектра II-го порядка.

трах наблюдается по две линии ν_1, ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) и ν_3, ν_4 в поляризации ZZ (A_{1g} -симметрия), что полностью согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в СКР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четыреатомную линейную молекулу $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденные симметрии E_g (XZ, YZ) и два полностью симметричные A_{1g} ($XX + YY, ZZ$); (в скобках указаны компоненты тензора поляризуемости, активные в СКР). На рис. 3 приведены собственные векторы этих колебаний. Следует заметить, что первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям атомов $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Hal}-\text{Hg}$ (ν_4) (рис. 3). В ИК-спектрах разрешены нечетные колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6), отвечающие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z соответственно (рис. 3).

В случае поликристаллов Hg_2F_2 , использованных в настоящей работе, как показали наши предварительные рентгеноструктурные исследования, при комнатной температуре сохраняется тетрагональная решетка, аналогичная другим галогенидам одновалентной ртути. Следовательно правила отбора для колебательных спектров

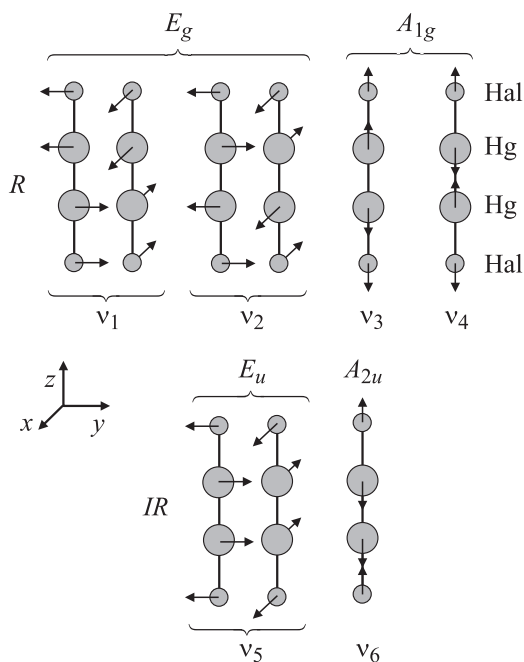


Рис. 3. Собственные векторы (нормальные колебания) в кристаллах Hg_2Hal_2 в предположении одной молекулы (формульной единицы) в примитивной ячейке. R — колебания, активные в комбинационном рассеянии света. IR — колебания, активные в инфракрасных спектрах.

Таблица 2. Частоты нормальных колебаний и полуширина линий спектра (см. в скобках)

Соединение	Частоты колебаний, cm^{-1}			
	$\nu_1(E_g)$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(A_{1g})$	$\nu_4(A_{1g})$
Hg_2F_2	41(4)		196(6)	350(9)
Hg_2Cl_2	40(2)	137(12)	167(2)	275(9)
Hg_2Br_2	35(2)	91(8)	135(4)	221(8)
Hg_2I_2	30(3)	74(10)	113(4)	192(5)

кристаллов Hg_2F_2 должны быть такими же, как и в случае исходных кристаллов Hg_2Hal_2 , т.е. в спектре должны наблюдаться четыре линии в соответствующих поляризациях. Естественно, поляризационные исследования поликристаллического Hg_2F_2 не проводились, так как такие измерения порошкообразных образцов не несут строгой информации. В экспериментальных спектрах Hg_2F_2 были надежно обнаружены лишь три линии, а именно $\nu_1 = 41(4) \text{ cm}^{-1}$ — либрация симметрии E_g , $\nu_3 = 196(6) \text{ cm}^{-1}$ — валентное колебание A_{1g} , соответствующее главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$, и $\nu_4 = 350(9) \text{ cm}^{-1}$ — валентное колебание A_{1g} , соответствующее смещениям $\text{F}-\text{Hg}$. Заметим, что в скобках приведены полуширины линий спектра. Дважды вырожденное деформационное колебание ν_2 симметрии E_g , имеющее в спектрах изоморфных аналогов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 наименьшие интенсивности, уверенно наблюдать не удалось.

Выполненные предварительные динамические расчеты частот и интенсивностей колебаний в Hg_2F_2 показали, что интенсивность этого колебания ν_2 должна быть на несколько порядков меньше, чем интенсивность остальных линий спектра. Этот удивительный результат, связанный, по-видимому, с аномально маленьким зарядом и радиусом ионов фтора, приводящий к очень малому изменению поляризуемости при этих колебаниях, и объясняет эту аномалию. Однако при дальнейшем тщательном поиске новых линий в спектре в интервале частот между сильными линиями ν_1 и ν_3 , где и должна находиться линия ν_2 , была обнаружена очень и очень слабая по интенсивности линия с частотой 117 cm^{-1} и значительной полушириной.

На рис. 2 видна удовлетворительная корреляция всех линий спектра (кроме ν_2) в случае упомянутых выше четырех соединений. Имеется хорошее соответствие как частот, так и интенсивностей, но полуширины линий в спектре Hg_2F_2 несколько больше, чем в случае других изоморфных соединений, что можно объяснить значительным неоднородным уширением, связанным с большей дефектностью порошкообразных образцов по сравнению с монокристаллами. Основные характеристики линий спектра всех четырех соединений приведены в табл. 2. Из рис. 2, 3 и табл. 2 видно, что самая низкочастотная линия, соответствующая либрационному колебанию ν_1 — качанию линейной молекулы как

целого имеет минимальную полуширину и большую интенсивность. Частоты этих колебаний возрастают в ряду соединений Hg_2I_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2F_2 и равны 30, 35, 40, 41 cm^{-1} соответственно. Рост частот и должен был иметь место в связи с уменьшением момента инерции молекулы Hg_2Hal_2 , вызванным понижением массы галогена в этой последовательности соединений. Нельзя не учитывать и изменение в ряду этих соединений параметров базисной плоскости, в том числе расстояний между молекулами (табл. 1), приводящее к изменению силовых констант, особенно в базисной плоскости, и межмолекулярного взаимодействия. Следует заметить также, что либрация, которую в некотором приближении можно рассматривать как заторможенный ротатор, — это межмолекулярное (решетчатое) колебание, которое обычно имеет большую интенсивность, связанную с большой амплитудой колебаний, приводящей к сильному изменению поляризуемости.

Колебание $\nu_2(E_g)$ — деформационное „зигзагообразное“ (рис. 3) — имеет во всем ряду изоморфных соединений Hg_2Hal_2 минимальную интенсивность и максимальную полуширину, связанную с большим ангармонизмом этих колебаний (табл. 2). Возможно, что на аномальное уменьшение интенсивности этого колебания в Hg_2F_2 влияет (кроме вышесказанного) также очень малая величина постоянной решетки, в базисе равная $a = 3.66\text{ \AA}$ (табл. 1), блокирующая амплитуду этих колебаний.

Валентное колебание $\nu_3(A_{1g}) = 196\text{ cm}^{-1}$, соответствующее главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (отметим, что в это колебание вносят также небольшой вклад смещения $\text{Hal}-\text{Hg}$), во всех галогенидах одновалентной ртути является характеристичным по интенсивности, но не по частоте, так как в ряду Hg_2I_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2F_2 заметно уменьшаются расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ (табл. 1) и соответственно увеличиваются силовые постоянные, приводящие к увеличению частоты колебаний ν_3 . Заметим также, что энергия связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, например в соединениях Hg_2F_2 , равна 10 kcal/mol , а в Hg_2Cl_2 — лишь 8 kcal/mol , что подтверждает наши предыдущие рассуждения.

Частоты валентных колебаний $\text{Hal}-\text{Hg}$ — $\nu_4(A_{1g})$ очень сильно увеличиваются от соединения к соединению в этом ряду, что главным образом связано с уменьшением приведенной массы $\mu = m_{\text{Hal}}m_{\text{Hg}}/(m_{\text{Hal}} + m_{\text{Hg}})$ при „движении“ от тяжелого иода (Hg_2I_2) к легкому фтору (Hg_2F_2), и аномально высокая частота 350 cm^{-1} в Hg_2F_2 вполне объяснима в этом подходе. Малые интенсивности и большие полуширины линий ν_4 , объясняемые значительным ангармонизмом этих колебаний во всех соединениях Hg_2Hal_2 , вполне коррелируют друг с другом.

Обратимся к работе [9], в которой изучались Раман-спектры соединения (Hg_2F_2). При выполнении этой работы в течение длительного времени и при достаточно высокой температуре (что могло вызвать термодekomпозицию) выращивались в отпаянной ампуле

микрорекристаллы из исходной шихты Hg_2F_2 . В результате в ампуле выросли два типа (по цвету и по симметрии) кристаллов, причем, как считает автор, одни — Hg_2F_2 , а другие — идентифицировать не удалось. Возможно, последние являются продуктами распада Hg_2F_2 . Кроме этого, спектры и рентгенограммы Hg_2F_2 , которые получил автор, не соответствуют тетрагональной симметрии D_{4h}^{17} этих кристаллов и естественно не имеют никакого отношения к кристаллам истинного фторида одновалентной ртути Hg_2F_2 . Привлечение же автором работы [9] к объяснению полученного им сложного спектра комбинационного рассеяния структурного фазового перехода, аналогичного переходам в других галогенидах одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (см., например, [4,5]), совершенно не обоснованно, так как не имеет никакого экспериментального подтверждения.

Итак, в представленной работе впервые получены, обсуждены в сравнении со спектрами изоморфных аналогов Hg_2Hal_2 и на основе рентгеноструктурного и теоретико-группового анализа интерпретированы спектры комбинационного рассеяния света поликристаллов Hg_2F_2 . Из выполненных нами исследований следует также вывод, что изученное соединение при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру (симметрию D_{4h}^{17}), хотя в экспериментальных дифрактограммах по сравнению с теоретическими просматриваются очень небольшие отклонения, что, возможно, связано с недостаточной чистотой исходной шихты и большой дефектностью использованных нами в работе образцов (порошков).

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Каплянскому за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] R.J. Havighurst. J. Am. Chem. Soc. **48**, 2113 (1926).
- [2] H. Mark, J. Steinbach. Z. Krystallogr. **64**, 79 (1926).
- [3] Proc. II Int. Symp. on univalent mercury halides. Trutnov, ČSSR (1989). P. 1-265.
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 4, 1429 (1976).
- [5] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. Физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Минович. ФТТ **27**, 8, 2500 (1985).
- [7] F. Ebert, H. Wotinek. Z. Anorg. Chem. **210**, 269 (1933).
- [8] D. Grednic, C. Djordjevic. J. Chem. Soc. **6**, 1316 (1956).
- [9] S. Emura. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 7877 (1990).
- [10] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков. ФТТ **15**, 2835 (1973).
- [11] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Ю.Ф. Марков. Опт. и спектр. **37**, 95 (1974).